

JP 08-124579

published on May 17, 1996

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-124579

(43) 公開日 平成8年(1996)5月17日

(51) Int.Cl. [*]	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 M 4/80	C			
C 22 C 1/08	D			
C 23 C 4/08				
	28/02			
C 25 D 5/56	Z			

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全4頁) 最終頁に統く

(21) 出願番号	特願平7-220292	(71) 出願人	000002130 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(22) 出願日	平成7年(1995)8月29日	(72) 発明者	坂本 健 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電 気工業株式会社大阪製作所内
(31) 優先権主張番号	特願平6-204830	(72) 発明者	岡 良雄 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電 気工業株式会社大阪製作所内
(32) 優先日	平6(1994)8月30日	(72) 発明者	細江 晃久 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電 気工業株式会社大阪製作所内
(33) 優先権主張国	日本 (JP)	(74) 代理人	弁理士 深見 久郎 (外2名)
			最終頁に統く

(54) 【発明の名称】 金属多孔体および蓄電池用電極の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 特性の優れた金属多孔体および蓄電池用電極を、経済的に効率よく製造する方法を提供する。

【解決手段】 三次元的連続気孔を有する支持体に、アーク溶射により導電性を付与するステップと、導電性を付与された支持体に電気めっきを施して、支持体の表面に金属層を形成するステップと、支持体を熱処理することにより除去して、金属層のみを残すステップとを備える。

【特許請求の範囲】

【請求項1】三次元的連続気孔を有する支持体に、アーク溶射により金属層を形成するステップを備える、金属多孔体の製造方法。

【請求項2】三次元的連続気孔を有する支持体に、アーク溶射により導電性を付与するステップと、前記導電性を付与された支持体に電気めっきを施して前記支持体の表面に金属層を形成するステップと、前記支持体を除去して、前記金属層のみを残すステップとを備える、金属多孔体の製造方法。

【請求項3】三次元的連続気孔を有する支持体に、アーク溶射により金属層を形成して、金属多孔体を作製するステップと、前記作製された金属多孔体に活物質を充填するステップとを備える、蓄電池用電極の製造方法。

【請求項4】三次元的連続気孔を有する支持体に、アーク溶射により導電性を付与するステップと、前記導電性を付与された支持体に電気めっきを施して、前記支持体の表面に金属層を形成するステップと、前記支持体を熱処理することにより除去して、前記金属層のみを残して、金属多孔体を作製するステップと、前記作製された金属多孔体に活物質を充填するステップとを備える、蓄電池用電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、金属多孔体およびそれを利用した充放電可能な蓄電池用電極の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】各種電源として使われる蓄電池としては、アルカリ蓄電池と非水電解液蓄電池がある。これらは、長期間経済的に繰返して使用でき、小型軽量化も可能などという理由で、小型電池はポータブル機器用に、大型電池は産業用として広く使われてきた。

【0003】これらの中で、まず、アルカリ電池においては、負極として、カドミウムのほかに亜鉛、鉄、水素などが対象となっている。最も広く普及しているのはカドミウム極であり、亜鉛は電位と容量の点では申し分ないが、可溶性なので寿命に問題点があり広く使われるまでには至っていない。それに対して、水素吸蔵合金極は、高容量と低公害を特徴化ニッケル水素蓄電池が商品化され、小型を中心に需要が伸びている。

【0004】また、アルカリ蓄電池の正極としては、一部空気極や酸化銀電極なども取上げられているが、ほとんどの場合ニッケル極である。ポケット式から焼結式に変わり、特性が向上し、さらに密閉化が可能になるとともに用途も広がった。さらに、高容量化のために、特公昭55-39109のように、多孔体金属支持体を用いたニッケル極が広く使われるようになってきた。

【0005】ところで、このニッケル極において詳しく述べると、一般的な芯材を用いた粉末充填-焼結、ペースト-焼結の方式の焼結式では、基板の多孔体を85%以上にすると強度が大幅に低下するので、高容量化に限界があった。そこで、90%以上のようない層高多孔度の基板として、発泡状樹脂にニッケルめっきし、これを熱処理により樹脂などを除去して高多孔度の支持体を得る。ニッケルめっきは、樹脂に予め導電性を付与しておいてから電気めっきする。その手段として、たとえば、特公昭57-39317のように、炭素層の形成が採用され、高容量のニッケル極が普及した。

10

【0006】一方、非水電解液蓄電池においては、負極活物質として、リチウムやナトリウムなどのアルカリ金属が対象とされる場合が多い。しかし、充電および放電を繰返すと、樹枝状の金属が成長し、ついにはセバレータを突き破って正極と短絡するという問題があった。この解決のため、近年、黒鉛やビッチコーカスやポリアセレンなどのカーボン材料などへ、リチウムイオンを電気化学的に吸蔵および放出させて活物質であるリチウムをイオンの状態でのみ取扱う、いわゆるリチウムイオン電池が開発、商品化されている。

【0007】また、非水電解液蓄電池の正極活物質としては、アルカリ金属イオンを電気化学的に吸蔵および放出するLiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄などの化合物などがある。

【0008】これまで、非水電解液蓄電池の正極および負極の電極構造に関しては、いくつか提案されている。たとえば、エキスバンドメタルを集電体とし、活物質とバインダ粉末とを混合した合剤をプレス加工する方法、活物質とバインダ粉末とを有機溶剤に分散したスラリーを集電体である帯状金属箔に塗布し、乾燥させて得られる帯状電極を帯状セバレータとともにうず巻状に旋回する方法などがある。

20

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの蓄電池には、より一層の高容量化とサイクル特性の向上が求められている。

【0010】アルカリ蓄電池においては、炭素は嵩高く高容量化には限界がある。また、ニッケルの蒸着による導電性付与では、蒸着の速度が遅く、しかも高真空環境が必要なため高価になるという問題がある。さらに、充電および放電を繰返すと、容量が劣化するという問題もある。

【0011】一方、非水電解液蓄電池においては、エキスバンドメタルでは孔径が大きく、活物質の利用率が低くなる。また、充電および放電を繰返すと、活物質が膨張収縮を繰返して金属箔との密着性が低下し、電池容量が劣化してしまう。さらに、非水電解液蓄電池の正極に使用できる集電体は、耐食性の高い不動態皮膜を形成するアルミニウムなどである。しかし、これらの金属は、電導度の低い非水電解液中でなければめっきできません、金

30

属多孔体の生産性が低いという問題があった。

【0012】この発明の目的は、上述の問題点を解決し、高容量でサイクル特性の優れた蓄電池用電極および非水電解液蓄電池用電極、ならびにそれらに用いられる金属多孔体を、経済的に効率よく製造する方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明による金属多孔体の製造方法は、三次元的連続気孔を有する支持体に、アーク溶射により金属層を形成するステップを備えている。

【0014】請求項2の発明による金属多孔体の製造方法は、三次元的連続気孔を有する支持体に、アーク溶射により導電性を付与するステップと、導電性を付与された支持体に電気めっきを施して、支持体の表面に金属層を形成するステップと、支持体を除去して、金属層のみを残すステップとを備えている。

【0015】請求項3の発明による蓄電池用電極の製造方法は、三次元的連続気孔を有する支持体に、アーク溶射により金属層を形成して、金属多孔体を作製するステップと、作製された金属多孔体に活物質を充填するステップとを備えている。

【0016】請求項4の発明による蓄電池用電極の製造方法は、三次元的連続気孔を有する支持体に、アーク溶射により導電性を付与するステップと、導電性を付与された支持体に電気めっきを施して、支持体の表面に金属層を形成するステップと、支持体を熱処理することにより除去して、金属層のみを残して、金属多孔体を作製するステップと、作製された金属多孔体に活物質を充填するステップとを備えている。

【0017】この発明によれば、三次元的連続気孔を有する支持体に、アーク溶射によって金属層が形成され、または、導電性が付与される。アーク溶射は、常温で金属スプレーができ、支持体の気孔内部まで金属層を形成し、または、導電性を付与することができる。その上、アーク溶射は、ドラムめっき、非水溶液電気めっき、真空蒸着に比べて処理スピードが速い。

【0018】また、本発明の製造方法による電極を用いた電池は、高容量で、サイクル特性が良好である。この原因是、金属多孔体表面に溶射された金属粒子に起因する凹凸があるため、活物質との接触面積が増大することと、充放電サイクルにともない活物質が膨張収縮を繰り返すことによる活物質との接触面積低下が抑制されること、であると考えられる。

【0019】また、ニッケルなどの金属を、発泡ウレタンや不織布や織布などの多孔体にアーク溶射すれば、それらの表面と内部とでは金属の付着量に差異が出る。すなわち、表面に多く付着し、内部はやや少なくなる。その結果、付着量の多い表面層の強度によって多孔体が支えられ、後工程の電気めっきまでのハンドリングによっ

て金属皮膜が破壊されにくいという効果がある。しかも、予想に反して、電気めっき工程で十分なめっき液の攪拌を行なえば、表面、内部とも電気めっき金属皮膜の析出量に差異のない金属多孔体を作製できる。その理由は明らかではないが、金属自体の抵抗が小さく、電析量が均一であるためと考えられる。

【0020】なお、本発明において、多孔体としては、発泡体、不織布、織布などが挙げられる。また、その材質としては、ポリマー、カーボン、セルロース等が挙げられる。

【0021】

【実施例】

(実施例1) 厚さ1.5mmの支持体(発泡ウレタンまたは不織布)に、高速インバータドライブ溶射装置にてNiを50g/m²アーキ溶射し、ワット浴にて370g/m²まで電気Niめっきを行なった。次いで、700°Cの酸化雰囲気で支持体(発泡ウレタンまたは不織布)を焙焼し、1000°Cの還元雰囲気で熱処理を施した。

20 【0022】このようにして得られた金属多孔体の孔径を測定したところ、350μmであった。

【0023】(比較例1)特公昭57-39317号公報に開示されたドラムめっき法により、金属多孔体を作製した。得られた金属多孔体の孔径を測定したところ、500μmであった。

【0024】(実施例2)まず、実施例1で得られた金属多孔体に、MnNi_x, Mn_y, Al_z, Co_w (Mmはミッシュメタルを示す)からなる水素吸蔵合金を主成分とする活物質を充填して、負極を作製した。また、実施例1で得られた金属多孔体に、水酸化ニッケル8.8重量%、金属コバルト7重量%、水酸化コバルト2重量%、酸化亜鉛3重量%からなる活物質を充填し、アルカリ蓄電池用の正極を作製した。

【0025】次に、このようにして得られた負極および正極とを組合せ、スルホン化処理を行なったポリプロピレン不織布からなるセバレータおよび比重1.2の水酸化カリウム水溶液である電解液を用いて、直徑22.5mm、高さ49.2mmのニッケル-水素電池を作製した。

40 【0026】このようにして得られた電池について、45°Cにおいて1Cの充放電サイクルを行ない、容量の変化を調査した。その結果、500サイクル後の容量は、初期容量の92%であった。

【0027】(比較例2)比較例1で得られた金属多孔体を用いて、実施例2と同様に正極および負極を作製し、これらを組合せてアルカリ蓄電池を作製した。なお、電池作製の他の条件についてはすべて実施例2と同様があるので、その説明は省略する。

【0028】このようにして得られた電池について、45°Cにおいて1Cの充放電サイクルを行ない、容量の変

化を調査した。その結果、500サイクル後の容量は、初期容量の85%であった。

【0029】(実施例3)厚さ1.1mmの発泡ウレタンに、高速インバータドライブ溶射装置にてAlを400g/m²アーカ溶射して、金属多孔体を作製した。また、同様に、Cuを400g/m²アーカ溶射して、金属多孔体を作製した。

【0030】(実施例4)実施例3のAl金属多孔体に、LiCoO₂ 91重量%、グラファイト6重量%、およびポリフッ化ビニリデン3重量%をN-メチルピロリドンに分散させてペースト状にした活物質を充填し、非水電解液蓄電池の正極を作製した。

【0031】次に、実施例3のCu金属多孔体に、ピッチコーケス90重量%、およびポリフッ化ビニリデン10重量%をN-メチルピロリドンに分散させてペースト状にした活物質を充填し、非水電解液蓄電池の負極を作製した。

【0032】このようにして得られた正極および負極とを組合せ、厚さ25μmの微多孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータ、およびプロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンとの等容量混合溶媒中にLiPF₆を1モル/1の割合で溶解した非水電解液を用いて、直徑22.5mm、高さ49.2mmのリチウムイオン電池を作製した。

10

20

* 【0033】(比較例3)Al金属多孔体、Cu金属多孔体の代わりに、正極集電体として厚さ20μmのAl箔、負極集電体として厚さ20μmのCu箔をそれぞれ用い、ペースト状活物質を塗工し乾燥させるほかは実施例4と全く同様の方法で、リチウムイオン電池を作製した。

【0034】このようにして得られた非水電解液蓄電池について、25°Cにおいて1Cの充放電サイクルを行ない、容量の変化を調査した。その結果、500サイクル後の容量は、実施例4では初期容量の95%であったのに対し、比較例3では90%であった。

【0035】なお、上述の実施例においては、高速インバータドライブ溶射装置を使用した場合について説明したが、サイリスター制御アーカ溶射装置または定電圧特性シリコン整流器を用いたアーカ溶射装置を使用した場合にも、同様の結果が得られた。

【0036】

【発明の効果】以上説明したように、この発明によれば、特性の優れた金属多孔体を、効率よく製造することができる。

【0037】また、この発明による金属多孔体に活物質を充填することにより、高容量でサイクル特性に優れた蓄電池用電極が得られる。

*

フロントページの続き

(51)Int.Cl.*	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 25 D 7/00	R			
H 01 M 4/26	Z			

(72)発明者 上官 崇文
大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電
気工業株式会社大阪製作所内

(72)発明者 藤井 淳彦
大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電
気工業株式会社大阪製作所内